

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 35 267.4

Anmeldetag: 1. August 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE

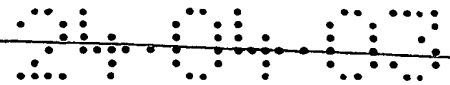
Bezeichnung: Verwendung von Rhodium-vernetzenden
Siliconelastomeren für die Herstellung von
Backformen

IPC: C 08 G, C 08 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

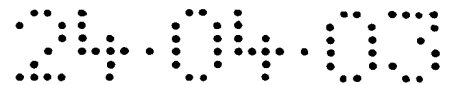


Verwendung von Rhodium-vernetzenden Siliconelastomeren für die Herstellung von Backformen

Die Erfindung betrifft Formkörper.

5

Formkörper, wie Gussformen für die Süßwaren-
/Konditoreiindustrie, Lebensmittelformen, wie etwa zur
Formgebung von Butter, Schokolade, Pralinen und Eis,
Bäckereiformen und Backbleche im allgemeinen, im Folgenden -
10 auch wenn nicht explizit zum Backen verwendet - als Backformen
bezeichnet, sind wohlbekannt und werden in der Regel aus
Aluminium, Gusseisen, Ton, Porzellan oder Glas hergestellt. Die
Verwendung solcher Backformen hat den erheblichen Nachteil,
dass das Entfernen der Lebensmittel, im Folgenden Backgut
15 genannt, von der Backform schwierig ist, da die Backformen
starr und unbeweglich sind. Zur Verbesserung wurden deshalb in
einigen Fällen komplizierte Backformen entwickelt, die über
einen Mechanismus zu öffnen sind und so das Backgut entfernt
werden kann, was aber auch nicht optimal ist, da zum einen ein
20 komplizierter Mechanismus nötig ist, und zum anderen nur ganz
bestimmte Geometrien der Backformen möglich sind. Im EP 0 992
195 B1 wird die Verwendung von Silicon, welches durch einen
Platinvernetzungsprozeß gewonnen wird, für die Herstellung von
Konditorwarenformen und Backblechen beschrieben. Vorteile in
25 Bezug auf die o. g. Backformen sind dabei, dass das Silicon
elastisch ist und damit das Backgut sich sehr einfach aus der
Backform entfernen lässt, zumal die Haftung des Backguts an der
Siliconbackform, bedingt durch das Silicon, äußerst gering ist.
Weitere Vorteile sind, dass das Silicon inert gegenüber
30 Lebensmittel ist und als physiologisch unbedenklich gilt. Des
weiteren ist Silicon einfach waschbar und weist eine gute
physikalisch und chemische Beständigkeit gegen Sauerstoff, UV-
Strahlung und Ozon auf. Die selben Vorteile gelten auch für
Lebensmittelformen allgemein, wie etwa zur Formgebung von
35 Butter, Schokolade/Pralinen und Eis, wobei hier noch zusätzlich



der Vorteil der Kälteflexibilität von Siliconelastomeren zu tragen kommt.

Nachteile der Silicone, die mit Platin vernetzt werden, sind die Gelb- und/oder Braunfärbung der vernetzten Silicone, die insbesondere bei großvolumigen Siliconteilen visuell sichtbar sind. Die Verfärbungen werden durch das Platin, das am Ende der Vernetzung als Platinkolloid vorliegt, hervorgerufen, wie in der Literatur *J.Am.Chem.Soc.* 108 (1986) 7228ff beschrieben. Des weiteren ist bei vielen Platin vernetzten Siliconen die Transparenz herabsetzt und die Siliconelastomere sind damit nicht durchsichtig sondern trüb, was als durchscheinend bzw. transluzent, bezeichnet wird.

Die Platinkatalysatoren haben den weiteren Nachteil, dass Siliconkautschuke, die sie enthalten, nach dem Vermischen der wesentlichen Bestandteile nur eine begrenzte Verarbeitungszeit aufweisen, weil nach dem Vermischen der einzelnen Komponenten die Platinvernetzung bereits bei Raumtemperatur einsetzt. Die Verarbeitungszeit der Massen lässt sich zwar durch Einarbeiten einer, die Wirksamkeit des Platinkatalysators hemmenden Substanz (diese werden allgemein als Inhibitoren bezeichnet) erhöhen, doch wird hierdurch dann wiederum die Härtungsgeschwindigkeit der Masse erniedrigt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Formkörper aus additionsvernetzenden Siliconen zur Verfügung zu stellen, welche die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass bei der Verwendung von Siliconen, die anstelle von Platin mit Rhodium- und/oder Iridium-Verbindungen vernetzt werden, oben beschriebene Nachteile und Probleme nicht auftreten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper erhältlich durch additionsvernetzte Siliconelastomere in Gegenwart von zumindest einem Rhodium- oder Iridiumkatalysator oder Mischungen beider Katalysatorarten.

5

Die Verwendung von Siliconelastomeren, die durch Rhodium- und/oder Iridium-Katalyse vernetzen, zeichnet sich dadurch aus, dass die Vorteile der Silicone, wie in der Einleitung beschrieben uneingeschränkt bestehen, und zusätzlich die resultierenden Siliconelastomere extrem transparent sind, keine Verfärbungen zeigen und - auch ohne Verwendung von Inhibitoren - eine bei Raumtemperatur wesentlich längere Verarbeitungszeit haben, als die platinkatalysierten Systeme, ohne dass dadurch die Vernetzung bei höheren Temperaturen negativ beeinflusst wird.

15

Die mit Rhodium- und/oder Iridium-Katalysatoren vernetzbaren Siliconmassen setzen sich vorzugsweise aus folgenden Bestandteilen zusammen:

20

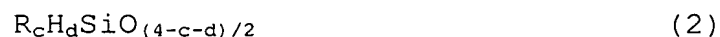
- (A) einem, mindestens eine ungesättigte Gruppe aufweisenden, Polydiorganosiloxan, bestehend aus chemisch miteinander verbundenen Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1)

25



- (B) ein, mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome enthaltendes Polyorganosiloxan bestehend aus chemisch miteinander verbundenen Struktur-Einheiten der allgemeinen Formel (II)

30



und

- (C) zumindest einem Rhodium- und/oder Iridium-Katalysators,
der die Hydrosilylierungsreaktion katalysieren kann,
wobei
- R** gleich oder verschieden sein kann und einen von
- 5 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien,
gegebenenfalls substituierten organischen Kohlenwasserstoffrest
mit bis zu 18 C-Atomen bedeutet,
- R¹** gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,
gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls über eine
- 10 organische zweiwertige Gruppe an das Silizium-Atom gebundenen
Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen und mit
aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung
(Doppelbindung oder Dreifachbindung) bedeutet,
- a** 0, 1, 2 oder 3 ist und
- 15 **b** 0, 1 oder 2 ist
- mit der Maßgabe, dass die Summe $a + b$ kleiner oder gleich 3 ist
und im Durchschnitt mindestens 2 Reste **R¹** je Molekül vorliegen
und
- c** 0, 1, 2 oder 3 ist und
- 20 **d** 0, 1 oder 2 ist,
- mit der Maßgabe, dass die Summe von $c + d$ kleiner oder gleich 3
ist und im Mittel mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome
je Molekül vorliegen.
- 25 Beispiele für Reste **R** sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,
n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-
Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest,
Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-
Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste,
- 30 wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-
Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie
der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest,
Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-
und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-,
35 Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-,

m-, p-Tolylrest, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

5 Beispiele für substituierte Reste **R** sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

10 Bevorzugt handelt es sich bei Rest **R** um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-
15 Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Phenylrest.

Bei Rest **R**¹ kann es sich um beliebige, einer Anlagerungsreaktion
20 (Hydrosilylierung) mit einer SiH-funktionellen Verbindung zugängliche Gruppen handeln.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest **R**¹ um Alkenyl- und
25 Alkynylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, 1-Propenyl-, 5-Hexenyl-, Ethinyl-, Butadienyl-, Hexadienyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopentadienyl-, Cyclohexenyl-, Vinylcyclohexylethyl-, Divinylcyclohexylethyl-, Norbornenyl-, Vinylphenyl- und Styrylreste und substituierte
30 Reste wie Allyloxy- und Vinyloxyreste, wobei Vinyl-, Allyl- und Hexenylreste besonders bevorzugt sind.

Das Molekulargewicht des Bestandteils (A) kann in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10² und 10⁶ g/mol. So kann es
35 sich bei dem Bestandteil (A) beispielsweise um ein relativ

niedermolekulares alkenylfunktionelles Oligosiloxan, wie 1,2-Divinyltetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige Si-gebundene Vinylgruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan, z.B. mit einem Molekulargewicht von 10^5 g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel). Auch die Struktur der den Bestandteil (A) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R_3SiO_{1/2}$, $R^1R_2SiO_{1/2}$, $R^1RSiO_{2/2}$ und $R_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei R und R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $RSiO_{3/2}$, $R^1SiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (A) genügender Siloxane eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Komponente (A) ist die Verwendung vinylfunktioneller, im wesentlichen linearer Polydiorganosiloxane mit einer Viskosität von 0,01 bis 100 000 Pa·s, besonders bevorzugt von 0,1 bis 30000 Pa·s, jeweils bei 25°C.

Als Organosiliciumverbindung (B) können alle hydrogenfunktionellen Organosiliciumverbindungen mit einer Viskosität von 1 bis 100 000 mPa·s, bevorzugt 10 bis 10 000 mPa·s, besonders bevorzugt 50 bis 1000 mPa·s, jeweils bei 25°C, eingesetzt werden, die auch bisher in additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt worden sind.

Vorzugsweise enthält das eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,04 bis 1,7

Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10^2 und 10^6 g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-funktionelles Oligosiloxan, wie Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige SiH-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz. Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R_3SiO_{1/2}$, $HR_2SiO_{1/2}$, $HRSiO_{2/2}$ und $R_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei R die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $RSiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (B) genügender Siloxane eingesetzt werden. Insbesondere können die den Bestandteil (B) bildenden Moleküle zusätzlich zu den obligaten SiH-Gruppen gegebenenfalls zugleich auch aliphatisch ungesättigte Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung niedermolekularer SiH-funktioneller Verbindungen, wie Tetrakis(dimethylsiloxy)silan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 10 bis 10 000 mPa·s, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

Bestandteil (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Silicongesamtmassen enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen bei 0,1 bis 20, besonders bevorzugt zwischen 0,7 und 5,0, liegt.

Die eingesetzten Komponenten (A) und (B) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Chemie gängigen Verfahren herstellbar.

Beispiele für die Komponente (C) sind vorzugsweise Rhodium-Verbindungen, wie $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$, $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Rh RhCl}_3[(\text{R})_2\text{S}]_3$, $(\text{R}^2_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$, $(\text{R}^2_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ und $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$, wobei X gleich Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, Y gleich Ethyl, CO, C_8H_{14} oder $0,5 \text{ C}_8\text{H}_{12}$ und R^2 gleich Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl- und Butylrest oder Arylreste, wie Phenyl- und Tolyrest oder mit Sauerstoff substituierte Reste, wie Methoxy-, Ethoxy-, und Phenoxyreste bedeuten. Bevorzugte Rhodiumkatalysatoren sind (Acetylacetonato)carbonyl-(triphenylphosphan)Rhodium(I), (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I), Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)rhodium(I), (Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I), Rhodium(II)acetat-Dimer, Rhodium(III)acetylacetonat und Rhodium(II)octanoate-Dimer.

Weitere Beispiele für die Komponente (C) sind vorzugsweise Iridium-Verbindungen, wie $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{En})_2]_2$ und $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{Dien})]_2$, wobei Z gleich Chlor, Brom, Iod oder Alkoxy, En gleich Olefin, wie Ethylen, Propylen, Buten, Cyclohexen und Cycloocten und Dien gleich Cyclooctadien bedeutet. Bevorzugte Iridiumkatalysatoren sind.

Chlorobis(cyclooctane)iridium(I) dimer, Chlorobis(1,5-cyclooctadiene)iridium(I) dimer und Iridium(III)acetylacetonat.

Die Menge der eingesetzten Komponente (C) richtet sich nach der gewünschten Vernetzungsgeschwindigkeit und der jeweiligen Verwendung sowie ökonomischen Gesichtspunkten. Die Massen enthalten Komponente (C) in solchen Mengen, dass ein Metallgehalt von vorzugsweise 0,05 bis 500 Gewichts-ppm (= Gewichtsteile Metall je Millionen Gewichtsteile Siliconmasse), besonders bevorzugt 0,5 bis 100 Gewichts-ppm, insbesondere 1 bis 50 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, resultiert.

Die erfindungsgemäßen Formkörper aus Silicionelastomer können wahlweise als Bestandteil (D) alle weiteren Zusätze, die auch bisher in Siliconelastomeren eingesetzt wurden, zu einem Anteil von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können z.B. aktive Füllstoffe, wie hydrophobe und hydrophile Kieselsäuren, inaktive Füllstoffe, harzartige Polyorganosiloxane, die von den Siloxanen (A), (B) und verschieden sind, Dispergierhilfsmittel, Lösungsmittel, Haftvermittler, Färbemittel wie anorganische Pigmente (z.B. Kobaltblau) und organische Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, Inhibitoren, Stabilisatoren usw. sein. Hierzu zählen Zusätze, wie Quarzmehl, Diatomeenerde, Tone, Kreide, Lithopone, Ruße, Graphit, Metalloxide, Metallcarbonate, -sulfate, Metallsalze von Carbonsäuren, Metallstäube, Fasern, wie Glasfasern, Kunststofffasern, Kunststoffpulver, Metallstäube, Farbstoffe, Pigmente usw. Des weiteren können Mittel zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit und des Flammhemmvermögens, sogenannte Hitzestabilisatoren, zugesetzt werden. Es können dabei alle bisher in Siliconkautschuken verwendete Hitzestabilisatoren eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es dabei aber um Übergangsmetallverbindungen und Ruß. Beispiele sind vorzugsweise Ceroxid, Ceroctoat, Cer-Siloxan-Verbindungen

Eisenoxid, Eisenoctoat, Eisen-Siloxan-Verbindungen
Zinkcarbonat, Mangancarbonat und Titanoxid.

Beispiele für verstärkende Füllstoffe sind vorzugsweise

- 5 pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m²/g sowie Ruße und Aktivkohlen wie Furnace-Ruß und Acetylen-Ruß, wobei pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m²/g bevorzugt sind.

Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen

- 10 Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein. Beim Einmischen hydrophiler Füllstoffe ist die Zugabe eines Hydrophobierungsmittels erforderlich.

Enthalten sein können des weiteren Zusätze (D), die der gezielten Einstellung der Verarbeitungszeit, Anspringtemperatur
15 und Vernetzungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Massen dienen. Diese Inhibitoren und Stabilisatoren sind auf dem Gebiet der additionsvernetzenden Massen sehr gut bekannt.

Beispiele gebräuchlicher Inhibitoren sind acetylenische

- Alkohole, wie 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, 2-Methyl-3-butin-2-ol

- 20 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol und 3-Methyl-1-dodecin-3-ol,

Polymethylvinylcyclosiloxane, wie 1,3,5,7-

Tetravinyltetramethyltetracyclosiloxan, niedermolekulare

Siliconöle mit MethylvinylSiO_{2/2}-Gruppen und/oder R₂vinylSiO_{1/2}-Endgruppen, wie Divinyltetramethyldisiloxan,

- 25 Tetravinylldimethyldisiloxan, Trialkylcyanurate, Alkylmaleate, wie Diallylmaleate, Dimethylmaleat und Diethylmaleat, Alkylfumarate, wie Diallylfumarat und Diethylfumarat,

organische Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-

Butylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Peroxide,

- 30 organische Sulfoxide, organische Amine, Diamine und Amide,

Phosphane und Phosphite, Nitrile, Triazole, Diaziridine und

Oxime. Die Wirkung dieser Inhibitorzusätze hängt von ihrer

chemischen Struktur ab, so dass sie individuell bestimmt werden

muss. Der Inhibitorgehalt beträgt aber vorzugsweise 0 bis 50

000 ppm, besonders bevorzugt 0 bis 1000 ppm, insbesondere 0 bis 100 ppm.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper geschieht derart, dass die Bestandteile (A), (B), (C) und gegebenenfalls Bestandteile (D) vermischt werden und anschließend bevorzugt bei 80 bis 220 °C, insbesondere 150 bis 190°C in einer beheizten Gieß-, Spritzgieß-, Verdränger- oder Transferform
- 10 vernetzt werden. Die Vernetzungszeit für die Formkörper ist abhängig von der Geometrie der Form und der Wandstärke der Formkörper, z.B. einer Backform und liegt bevorzugt zwischen 10 sec und 5 min. Anschließend wird die Siliconbackform in einem Ofen unter Luftzufuhr bei einer maximalen Temperatur von ca.
- 15 200°C für 4 Std. getempert.

Bei den erfindungsgemäßen Formkörpern handelt es sich vorzugsweise um elektronische Bauteile, Taucherbrillen, Schnuller, Brillenbads jegliche Verklebungen und Beschichtungen

20 von transparenten Substraten, wie Glas und Polycarbonat, Schläuche, Profile, Dichtungen und Dämpfungselement, usw. Bevorzugt sind Lebensmittel-Gußformen, wie Backformen oder Formen für die Herstellung von Confiserieprodukten wie Pralinen.

25

Vorteile der Siliconelastomeren, die durch Additionsvernetzung in Gegenwart von Rhodium- und/oder Iridium-Verbindungen gewonnenen wurden, für die Herstellung von Backformen sind:

- 30 1) die freie Wahl der Geometrie des Formkörpers, bevorzugt eine Backform. Es sind auch starke Hinterschnitte möglich,
- 2) die glasartige Transparenz ermöglicht die direkte visuelle Kontrolle des Backguts (nicht invasiv)
- 3) Keine Gelb- und/oder Braunfärbung der vernetzten
- 35 Siliconelastomere

4) Verarbeitungszeit ist auch ohne Verwendung von Inhibitoren ausgesprochen lange und

5) Die Vernetzung bei erhöhten Temperaturen ist sehr zügig.

5 Die Punkte 3) und 4) ermöglichen dem Verarbeiter einen großen Spielraum bei der Verarbeitung.

Beispiel 1

10

In einem Laborkneter wurden 405 Teile eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 Pa's vorgelegt, auf 150°C aufgeheizt und mit 366 Teilen einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g und einem Kohlenstoffgehalt von 4,2 Gew.-%, versetzt. Es entstand eine hochviskose Masse, die anschließend mit 229 Teilen des obengenannten Polydimethylsiloxans verdünnt wurde. Durch Kneten unter Vakuum (10 mbar) bei 150°C wurden während einer Stunde flüchtige Bestandteile entfernt. Diese Masse wird als Grundmasse 1 bezeichnet.

20

Komponente A

906 Teile der Grundmasse 1 wurden im Kneter bei Raumtemperatur mit 7 Teilen eines Vinyltrimethylsiloxyl-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 Pa's und 0,061 Teile Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid (das entspricht 10 ppm Rhodium auf die Gesamtmasse der Komponente A), gelöst in Tetrahydrofuran, unter Vakuum homogen vermischt.

30

Komponente B

931 Teile der Grundmasse 1 wurden auf einer Walze bei einer Temperatur von 25°C mit 55 Teilen SiH-Vernetzer zu einer homogenen Masse vermischt, wobei der SiH-Vernetzer ein Trimethylsiloxyl-endständiges Methylhydrogenpolysiloxan,

35

$\text{Me}_3\text{Si}-(\text{-O-SiH(Me)})_n\text{-O-SiMe}_3$, das gemäß ^{29}Si -NMR eine zahlenmittlere Kettenlänge von $n=53$ besitzt, war.

Vor der Vernetzung wurden die Komponenten A und B im Verhältnis
5 1 : 1 mit einem Laborrührer vermischt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 nur dass anstelle der
10 Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid /
Tetrahydrofuran-Lösung 0,029 Teile Rhodium(III)acetylacetonat,
gelöst in Dichlormethan, verwendet wurden.

Beispiel 3

15 Analog Beispiel 1 nur dass anstelle der
Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid /
Tetrahydrofuran-Lösung 0,021 Teile
Carbonyltriphenylphosphanrhodium(I)acetylacetonat gelöst in
20 Dichlormethan verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 1

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit
25 der Abänderung, dass als Katalysator 16 ppm Platin als Platin-
Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem
Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co,
Deutschland) verwendet wurden.

30 Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit
der Abänderung, dass als Katalysator 16 ppm Platin als Platin-
Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem
35 Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co,

Deutschland) und 2 Teilen Ethinylcyclohexanol als Inhibitor verwendet wurden.

5 Beispiel 4

589,4 Teile eines Vinyltrimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Brabender-Plastizität von 630 mcp entsprechend einer mittleren Molmasse von ca. 500000 g/mol wurden mit 252,6 Masseteilen einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 300 m²/g und einem Kohlenstoffgehalt von 3,95 Gew.-%, die in Portionen zudosiert wurde, 4 Stunden in einem Knetter zu einer homogenen Masse vermischt.

500 Teile der so erhaltenen Grundmasse 2 wurden auf einer Walze bei einer Temperatur von 20°C mit 0,1 Teile Inhibitor, 7,5 Teile SiH-Vernetzer und 2 Teile Katalysatorbatch zu einer homogenen Masse vermischt, wobei als Inhibitor 1-Ethinyl-1-cyclohexanol eingesetzt wurde, und der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Dimethylsiloxy- und Methylhydrogensiloxy- und Trimethylsiloxy-Einheiten mit einer Viskosität von 310 mPa's bei 25°C und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,46 Gew.-% war. Der Katalysatorbatch wird hergestellt indem 200 Teile der oben beschriebenen Grundmasse 2 mit 1,8 Teile Rhodium(II)octanoat-Dimer (in Dichlormethan gelöst) im Knetter 30 Minuten homogenisiert wurden.

Vergleichsbeispiel 3

Die in Beispiel 4 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit den Abänderungen dass als Katalysator 10 ppm Platin als Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co,

Deutschland) und 0,5 Teile Inhibitor (=1-Ethynyl-1-cyclohexanol) verwendet wurden.

Die thermischen Härtungseigenschaften der in den Beispielen 1 bis 4 sowie Vergleichsbeispielen 1 bis 3 (V1, V2, V3) hergestellten Siliconmassen wurden mit einem Goettfert-Elastograph gemessen und zwar 7 Std. nachdem die A- und B-Komponenten im Verhältnis 1:1 gemischt wurden. Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 3 wurden sofort nach dem Vermischen gemessen.

Zur quantitativen Ermittlung der Lagerbarkeit wurden die hergestellten Formulierungen bei Raumtemperatur (RT) gelagert, wobei die Zeitdauer (gemessen in Tagen) bis zur Verdoppelung des Anfangswertes der Viskosität ermittelt wurde. Die Messergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

Beispiele	1	2	3	V1	V2	4	V3
a_T [°C]	132	125	118	-*	120	135	122
Lagerung bei RT	>10 d	>10 d	>10 d	<<1 d	<8 d	> 10 d	< 4d

-*: die Mischung war vor der Messung bereits vernetzt.

d: Tage

s: Sekunden

Die Anspringtemperatur a_T wurde mit einer Heizrate von 10°C/min bestimmt. Die Temperatur, die dem 4%-Wert des maximalen Drehmomentes entspricht, wurde als Anspringtemperatur definiert.

Die Bestimmung des t_{50} -Wertes erfolgte nach DIN 53529 T3. Die Dauer vom Beginn der Härtung bis 50% (t_{50} -Wert) des maximalen Drehmoments wurde dabei bei 150°C ermittelt.

- Zum weiteren Vergleich wurden von den Siliconmassen vernetzte Siliconkautschuk-Folien hergestellt und die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die Herstellung der vernetzten Siliconkautschuke erfolgte dadurch, dass die Mischung des jeweiligen Beispiels in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 170°C während 10 Minuten zum Siliconkautschuk vernetzt wurde. Die entformten ca. 2 mm bzw. 6 mm dicken Siliconkautschukfolien wurden mechanischen Prüfungen unterworfen.
- Das Ergebnis kann Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2:

15

	Härte [Shore A]	RF [N/mm ²]	RD [%]	Aussehen
Beispiel 1	58	11,8	570	farblos, transparent
Beispiel 2	56	10,4	550	farblos, transparent
Beispiel 3	60	11,0	580	farblos, transparent
Vergleich V1	-*	-*	-*	-*
Vergleich V2	60	10,8	580	Leichte Gelbfärbung
Beispiel 4	37	12,3	1180	farblos, transparent
Vergleich V3	39	13,0	1100	Gelbstich

-* bereits vorher vernetzt.

Härte: Shore-A-Härte wurde bestimmt gemäß DIN 53505,

RF: Reißfestigkeit wurde bestimmt gemäß DIN 53504-S1

RD: Reißdehnung wurde bestimmt gemäß DIN 53504-S1

20

Patentansprüche

1. Formkörper erhältlich durch additionsvernetzte Siliconelastomere in Gegenwart von zumindest einem Rhodium- oder Iridiumkatalysator oder Mischungen beider Katalysatorarten.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Rhodiumkatalysator um $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$, $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Rh RhCl}_3[(\text{R})_2\text{S}]_3$, $(\text{R}^2_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$, $(\text{R}^2_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ und $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$ handelt, wobei X gleich Wasserstoff, Chlor, Brom oder Jod, Y gleich Ethyl, CO, C_8H_{14} oder 0,5 C_8H_{12} und R^2 gleich Alkylreste oder Arylreste oder mit Sauerstoff substituierte Reste bedeuten und bei dem Iridiumkatalysator handelt es sich um $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{En})_2]_2$ und $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{Dien})]_2$, wobei Z gleich Chlor, Brom, Iod oder Alkoxy, En gleich Olefin und Dien gleich Cyclooctadien ist.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Formkörper um Lebensmittel-Gussformen handelt.
4. Formkörper nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Lebensmittel-Gussformen um Backformen handelt.

ZUSAMMENFASSUNG

Verwendung von Rhodium-vernetzenden Siliconelastomeren für die Herstellung von Backformen

5

Formkörper erhältlich durch additionsvernetzte
Siliconelastomere in Gegenwart von zumindest einem Rhodium-
oder Iridiumkatalysator oder Mischungen beider Katalysatorarten